

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/FR05/000260

International filing date: 04 February 2005 (04.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: FR

Number: 0401154

Filing date: 06 February 2004 (06.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 08 April 2005 (08.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse



PCT/FR2005/000260

# BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

### COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 31 JAN. 2005

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

SIEGE  
INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIETE  
INDUSTRIELLE  
26 bis, rue de Saint-Petersbourg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
www.inpi.fr





INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

## BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

N° 11354\*03

## REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

page 1/2

DB 540 e II / 210502

REMISE EN PLACE DATE LIEU		Réservé à l'INPI 06 FEV 2004 75 INPI PARIS 34 SP 0401154	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI		06 FEV. 2004	
<b>Vos références pour ce dossier</b> <i>( facultatif )</i> AM 2010 - PGR/db			
<b>Confirmation d'un dépôt par télécopie</b>		<input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie	
<b>2 NATURE DE LA DEMANDE</b>			
<b>Cochez l'une des 4 cases suivantes</b>			
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
<i>Demande de brevet initiale</i> <i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i>		N°	Date <input type="text"/>
		N°	Date <input type="text"/>
Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i>		N°	Date <input type="text"/>
<b>3 TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum)			
PROCEDE DE FABRICATION DODECYL MERCAPTANS			
<b>4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		Pays ou organisation Date <input type="text"/> N° Pays ou organisation Date <input type="text"/> N° Pays ou organisation Date <input type="text"/> N° <input type="checkbox"/> <b>S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé « Suite »</b>	
<b>5 DEMANDEUR</b> (Cochez l'une des 2 cases)		<input checked="" type="checkbox"/> <b>Personne morale</b> <input type="checkbox"/> <b>Personne physique</b>	
Nom ou dénomination sociale		ATOFINA	
Prénoms			
Forme juridique		Société Anonyme	
N° SIREN		13 196 327 901	
Code APE-NAF		<input type="text"/>	
Domicile ou siège	Rue	4-8, Cours Michelet	
	Code postal et ville	92180 PUTEAUX	
	Pays	FRANCE	
Nationalité		Française	
N° de téléphone ( facultatif )		01 49 00 80 80	N° de télécopie ( facultatif ) 01 49 00 80 87
Adresse électronique ( facultatif )		<input type="checkbox"/> <b>S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé « Suite »</b>	

Remplir impérativement la 2<sup>me</sup> page

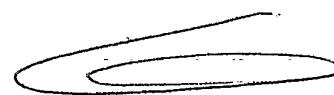
**BREVET D'INVENTION  
CERTIFICAT D'UTILITÉ**

**REQUÊTE EN DÉLIVRANCE**  
page 2/2

**BR2**

REMISSION DES PIÈCES		Réervé à l'INPI
DATE	OCT 2004	
LIEU	75 INPI PARIS 34 SP	
0401154		
N° D'ENREGISTREMENT		
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		

DB 540 W / 210502

<b>6 MANDATAIRE</b> (s'il y a lieu)			
Nom		GRANET	
Prénom		Pierre	
Cabinet ou Société		ATOFINA	
N °de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		10633	
Adresse	Rue	4-8, Cours Michelet La Défense 10	
	Code postal et ville	[9_2_0_9_1] PARIS LA DEFENSE CEDEX	
	Pays	FRANCE	
N° de téléphone (facultatif)		01 49 00 89 68	
N° de télécopie (facultatif)		01 49 00 80 87	
Adresse électronique (facultatif)		pierre.granet@atofina.com	
<b>7 INVENTEUR (S)</b>		Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques	
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)	
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance (en deux versements)		Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt	
		<input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		Uniquement pour les personnes physiques	
		<input type="checkbox"/> Requise pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenu antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence) : AG [_____]	
<b>10 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS</b>		<input type="checkbox"/> Cochez la case si la description contient une liste de séquences	
Le support électronique de données est joint		<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe		<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
<b>11 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire)			<b>VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI</b>
GRANET Pierre Mandataire 			
(6 Février 2004)			

## PROCEDE DE FABRICATION DE DODECYL MERCAPTANS

La présente invention concerne un procédé de fabrication de tertio-alkyl mercaptans, le produit ainsi fabriqué et son utilisation comme agent de transfert de chaîne dans les réactions de polymérisation radicalaire.

Les alkyl mercaptans, et notamment les tertio-alkyl mercaptans, sont largement utilisés dans les réactions de polymérisation industrielles car ils permettent de diminuer la longueur des chaînes de polymères et d'abaisser leur masse moléculaire. Les polymères ainsi obtenus ont une viscosité plus faible, ce qui est souvent nécessaire dans certaines applications, par exemple pour une mise en forme aisée de la matière plastique par les techniques usuelles telles que le moulage par injection.

On connaît par la demande FR 2531426 un procédé de préparation de tertio-alkyl mercaptans, notamment de tertio-dodécymercaptans, par l'action de l'hydrogène sulfuré sur une oléfine. Ce document mentionne la mise en œuvre de ce procédé à partir du tri-isobutylène qui est un mélange de 2 isomères du dodécène: Le di-méthyl-4,4-néopentyl-2-pentène-1 et le pentaméthyl-2,2,4,6,6-heptène-3. Il décrit de façon beaucoup plus précise la mise en œuvre dudit procédé à partir du tétrapropylène.

Le tétrapropylène, qui est disponible commercialement, est obtenu par oligomérisation du propène dans des conditions contrôlées de température et de pression, en présence soit d'un catalyseur acide comme des acides minéraux tels  $H_3PO_4$  et  $H_2SO_4$ , soit d'un catalyseur organométallique tels les alkyles d'aluminium ou les métaux alcalins. Le tétrapropylène correspond à un mélange d'alcènes ayant de 10 à 14 atomes de carbone (monooléfines de  $C_{10}$  à  $C_{14}$ ), dans lequel la teneur en alcène à 12 atomes de carbone (également appelé dodécène ou oléfine en  $C_{12}$ ) est comprise entre 55 et 85 %, de préférence entre 60 et 80% en poids. Chacun de ces alcènes est présent dans ledit mélange sous la forme d'isomères de position de la double liaison et d'isomères géométriques. Le dodécène correspond au tétramère du propène, et la présence (dans le produit de la réaction d'oligomérisation du propène conduisant au  $C_{12}$ ) d'oléfines en  $C_{10}$ ,  $C_{11}$ ,  $C_{13}$  et  $C_{14}$  résulte de réactions secondaires.

Il est toujours souhaitable de disposer de nouveaux procédés de fabrication de tertio-alkylmercaptans, notamment de tertio-dodécymercaptans, afin de pouvoir proposer ces derniers dans les meilleures conditions technico-économiques possibles

aux industriels qui les utilisent dans leurs différentes applications, notamment dans leur application comme agent de transfert de chaîne.

La présente invention a ainsi pour objet un procédé de préparation de tertio-dodécylmercaptopan caractérisé en ce qu'il comprend la réaction de l'hydrogène sulfuré 5 sur du tri-n-butène en présence d'un catalyseur.

On entend par la dénomination « tri-n-butène » désigner un mélange de monooléfines obtenu par oligomérisation de n-butène en présence d'un système catalytique qui est souvent identique à celui mentionné précédemment. Les alcènes présents dans ledit mélange comprennent de 11 à 13 atomes de carbone, la teneur 10 (exprimée en poids) en dodécène étant supérieure à 90 %, de préférence à 95 % en poids. Le tri-n-butène est disponible commercialement.

De façon surprenante, il a été trouvé que le procédé selon l'invention conduit par rapport au procédé du brevet FR 2 531 426, à un agent de transfert de chaîne dont l'utilisation dans les réactions de polymérisation radicalaire permet d'obtenir des 15 polymères (ou matières plastiques) ayant une viscosité encore abaissée. Une telle propriété est particulièrement intéressante au plan pratique. Elle permet par exemple une mise en forme plus rapide de la matière plastique par les techniques usuelles de moulage par injection, autorisant ainsi une augmentation de la productivité des chaînes de production des objets moulés. Elle permet également, par exemple dans le cas d'un 20 copolymère styrène/butadiène, de diminuer la quantité d'agent de transfert qui est nécessaire à la fabrication d'un copolymère possédant la propriété rhéologique requise, par exemple en vue de son application comme agent liant pour le couchage du papier.

Le tertio-dodécylmercaptopan obtenu par le procédé selon l'invention est un mélange complexe comprenant des thiols de 11 à 13 atomes de carbone, dont la teneur 25 en dodécanethiol est supérieure à 90 %, de préférence à 95 % en poids.

Le catalyseur utilisable dans le procédé selon l'invention peut être choisi parmi un composé acide, un oxyde métallique ou une combinaison de ces 2 produits. Comme composé acide, on peut utiliser un acide de Lewis et/ou de Brönsted, solide ou liquide, miscible ou non dans le milieu de réaction, choisi par exemple parmi un acide 30 organique ou inorganique, une alumine, une argile, une silice ou une silice-alumine, une zéolithe, un hétéropolyacide ou une résine échangeuse de cations faiblement ou fortement acide. Parmi les métaux dont un oxyde peut être utilisé comme catalyseur, on

de conversion de 68%. De plus, l'absence d'autres composés montre que le taux de sélectivité en TDM est de 100%.

**Exemple 2 :** Utilisation du tertio-dodécymercaptopan préparé à l'exemple 1  
5 comme agent de transfert de chaîne dans la copolymérisation radicalaire du styrène et du butadiène :

Dans un réacteur de 1 litre, contenant 450 g d'eau, on introduit :

- 0,072 g de  $\text{FeSO}_4$  et 0,19 g de sel de sodium de l'acide hydroxyméthane  
10 sulfinique (de formule :  $\text{HO-CH}_2\text{-SO}_2\text{Na}$ ), correspondant à 2 des 3 composants du système amorceur

- 0,08 g d'EDTA (éthylène diamine tétracétate)  
- 0,5 g de phosphate de sodium  
- 43,3 g d'un mélange aqueux à 25% en poids de rosinate de potassium  
15 (émulsifiant)  
- 76,94 g de styrène  
- 163,59 g de butadiène  
- 0,43 g de l'agent de transfert de chaîne préparé à l'exemple 1.

Les ingrédients ci-dessus sont ajoutés à l'eau à température ambiante sous  
20 agitation de manière à obtenir une émulsion.

Cette émulsion est refroidie à 9,5°C, et l'on ajoute 0,35 g d'hydroperoxyde de paramenthane (incorporé à raison de 55 % en poids dans l'eau) qui correspond au 3<sup>ème</sup> composant du système amorceur.

La polymérisation démarre dès l'introduction de l'hydroperoxyde de paramenthane, et l'on poursuit l'agitation du milieu réactionnel à 150 tour/min pendant 5 heures.

La polymérisation est arrêtée en ajoutant dans le milieu le mélange comprenant 0,077 g de potasse, 0,072 g de dithiocarbonat de sodium et 0,085 g de diéthyl hydroxylamine, complété à 15 g d'eau.

30 Le latex obtenu a un taux de solide d'environ 19 % en poids.

Après élimination des monomères résiduels, on obtient par séchage du latex un film de copolymère styrène/butadiène d'environ 1 mm d'épaisseur.

La viscosité à l'état fondu du film est mesurée à 100°C et pour une fréquence de 1 Hz par un rhéomètre à contrainte imposée.

On obtient une valeur pour cette viscosité de  $1,1 \cdot 10^5$  Pa.s.

5 *Exemple (comparatif) A* : Préparation de tertio-dodécymercaptopan à partir de tétrapropylène :

On utilise comme tétrapropylène un mélange commercial d'alcènes comprenant de 10 à 14 atomes de carbone dont la teneur en dodécène est 60 %. La 10 composition de ce mélange est déterminée par chromatographie en phase gaz couplée à une spectrométrie de masse avec (pour cette dernière) une technique de détection par ionisation chimique positive à l'ammoniac.

On répète l'exemple 1 en remplaçant le tri-n-butène par le tétrapropylène.

On mesure un pourcentage en poids de tétrapropylène non transformé égal à 15 25 % et un taux de conversion de 71 %. De plus, l'absence d'autres composés montre que le taux de sélectivité en TDM est de 100%.

20 *Exemple (comparatif) B* : Utilisation du tertio-dodécymercaptopan préparé à l'exemple A comme agent de transfert de chaîne dans la copolymérisation radicalaire du styrène et du butadiène :

On répète l'exemple 3 en remplaçant le tertio-dodécymercaptopan préparé à l'exemple 1 par le produit obtenu à l'exemple A.

On obtient pour la viscosité une valeur de  $1,4 \cdot 10^5$  Pa.s.

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation de tertio-dodécymercaptopan caractérisé en ce qu'il comprend la réaction de l'hydrogène sulfuré sur du tri-n-butène en présence d'un 5 catalyseur.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le catalyseur est choisi parmi un composé acide, un oxyde métallique ou une combinaison de ces 2 produits.

10

3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que le catalyseur est une résine échangeuse de cation.

15 4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le catalyseur est un copolymère de styrène sulfoné avec du divinyl benzène

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le ratio molaire de l'hydrogène sulfuré par rapport à l'oléfine est compris entre 1 et 100, de préférence entre 1 et 20.

20

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le ratio molaire de l'hydrogène sulfuré par rapport à l'oléfine est compris entre 1 et 5.

25 7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'il est mis en œuvre à une température comprise entre 10 et 250°C et à une pression comprise entre 5 et 80 bars.

30 8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce qu'il est mis en œuvre à une température comprise entre 70 et 120°C et à une pression comprise entre 10 et 20 bars.

9. Procédé selon l'un revendication 7, caractérisé en ce qu'il est mis en œuvre à une température comprise entre 50 et 150°C et à une pression comprise entre 10 et 50 bars.

5           **10.** Tertio-dodécymercaptopan susceptible d'être obtenu par le procédé tel que défini dans l'une des revendications 1 à 9.

10           **11.** Utilisation du tertio-dodécymercaptopan tel que défini dans la revendication 10 comme agent de transfert de chaîne dans les réactions de (co)polymérisation radicalaire.



## DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

## BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

  
N° 11235\*03

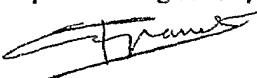
## DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1.../1...

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 @ W / 270601

Vos références pour ce dossier (facultatif)		AM 2010 - PGR/db
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		010014
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)		
PROCEDE DE FABRICATION DODECYL MERCAPTANS		
LE(S) DEMANDEUR(S) :		
ATOFINA 4-8, Cours Michelet F-92800 PUTEAUX FRANCE		
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :		
1 Nom		PIRRI
Prénoms		Rosangela
Adresse	Rue	07 Chemin Romas et Passades
	Code postal et ville	16141211 MONTARDON
Société d'appartenance (facultatif)		GROUPEMENT DE RECHERCHE DE LACQ
2 Nom		FREMY
Prénoms		Georges
Adresse	Rue	Chemin de Coulomme
	Code postal et ville	16141310 SAUVETERRE DE BEARN
Société d'appartenance (facultatif)		GROUPEMENT DE RECHERCHE DE LACQ
3 Nom		
Prénoms		
Adresse	Rue	
	Code postal et ville	111111
Société d'appartenance (facultatif)		
S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.		
<b>DATE ET SIGNATURE(S)</b> <b>DU (DES) DEMANDEUR(S)</b> <b>OU DU MANDATAIRE</b> <b>(Nom et qualité du signataire)</b>		
 GRANET Pierre Mandataire (6 Février 2004)		

